

ROOM TEMPERATURE-SETTING COMPOSITION

Publication number: JP2002020458
Publication date: 2002-01-23
Inventor: KIMURA KAZUTOSHI; YOSHIKAWA ATSUSHI
Applicant: YOKOHAMA RUBBER CO LTD
Classification:
- **International:** C08L63/00; C08G59/40; C08L101/10; C08L63/00;
C08G59/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08G59/40;
C08L63/00; C08L101/10
- **European:**
Application number: JP20000206521 20000707
Priority number(s): JP20000206521 20000707

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002020458

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a room temperature-setting composition which contains an organic polymer having at least one reactive silicon-containing group as the main component and has a sufficient adhesiveness even to the steel plate coated with an acrylic resin or with a fluororesin by an electrophoretic deposition process, or to the cured product of a sealant such as a silicone sealant.

SOLUTION: This room temperature-setting composition comprises (A) 100 pts. mass of an organic polymer which has at least one silicon-containing group, has a hydroxyl group or a hydrolyzable group bonding to the silicon, and can crosslink by forming a siloxane bond, (B) 1-50 pts. mass of an epoxy resin, (C) 0.1-30 pts. mass of an oxazolidine compound, (D) a silanol condensation catalyst, and (E) an amine promoter.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-020458

(43)Date of publication of application : 23.01.2002

(51)Int.Cl.

C08G 59/40

C08L 63/00

C08L101/10

(21)Application number : 2000-206521

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

(22)Date of filing : 07.07.2000

(72)Inventor : KIMURA KAZUTOSHI
YOSHIKAWA ATSUSHI

(54) ROOM TEMPERATURE-SETTING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a room temperature-setting composition which contains an organic polymer having at least one reactive silicon-containing group as the main component and has a sufficient adhesiveness even to the steel plate coated with an acrylic resin or with a fluororesin by an electrophoretic deposition process, or to the cured product of a sealant such as a silicone sealant.

SOLUTION: This room temperature-setting composition comprises (A) 100 pts. mass of an organic polymer which has at least one silicon-containing group, has a hydroxyl group or a hydrolyzable group bonding to the silicon, and can crosslink by forming a siloxane bond, (B) 1-50 pts. mass of an epoxy resin, (C) 0.1-30 pts. mass of an oxazolidine compound, (D) a silanol condensation catalyst, and (E) an amine promoter.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.07.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) silicon -- an atom -- having joined together -- a hydroxyl group -- or -- hydrolysis -- a sex -- a machine -- having -- a siloxane -- association -- forming -- things -- constructing a bridge -- obtaining -- silicon -- content -- a radical -- at least -- one -- a piece -- having -- organic -- a polymer -- 100 -- mass -- the section -- (-- B --) -- an epoxy resin -- one - 50 -- mass -- the section -- (-- C --) -- oxazolidine -- a compound -- 0.1 - 30 -- mass -- the section -- (-- D --) -- a silanol -- condensation -- a catalyst -- and - (-- E --) -- an amine -- a system -- a co-catalyst -- containing -- room temperature curing -- a sex -- a constituent .

[Claim 2] Furthermore, the room-temperature-curing nature constituent containing at least one oxazolidine ring breakage accelerator chosen from the group which consists of the mixture or the addition product of (F) (1)2-ethylhexanoic acid, (2) ORUTOGI acid ester and (3) ORUTOGI acid ester, and p-toluenesulfonic-acid mono-isocyanate according to claim 1.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and HP11 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. ~~www~~ shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the room-temperature-curing nature constituent which discovers sufficient adhesive property also to the hardened material of sealants, such as a steel plate with which acrylic electropainting, fluorine printing, etc. were given, and a silicone system sealant, in more detail about a room-temperature-curing nature constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the former, it has the hydroxyl group or hydrolysis nature machine combined with the silicon atom, and the organic polymer which has at least one silicon content radical (it may be called "a reactant silicon radical" below) which can construct a bridge by forming siloxane association is known for having the outstanding room-temperature-setting nature, and is used for adhesives, a sealant, etc. Especially when an organic polymer is the thing of a saturated hydrocarbon system, it is suitably used as a water blocking material and a sealant from the outstanding weatherability, low moisture permeability, etc. However, since acid saturated hydrocarbon system organic polymer is inferior to adhesion manifestation nature, various techniques are examined in order to raise adhesion manifestation nature. For example, although the formula in which the formula which makes an epoxy resin contain makes JP 8-8199A contain an adhesion grant agent again was indicated by JP 8-41168A, JP 8-41361A, and JP 8-43748A, since neither of adhesion manifestation nature was enough, it was indispensable to have used a primer together. However, even if it used a primer together to the steel plate with which acrylic electropainting, fluorine paint, etc. were performed, or the hardened material of a sealant, especially a silicone system sealant, sufficient adhesive property was not able to be made to discover.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention uses as a principal component the organic polymer (it may be called below "the organic polymer which has a reactant silicon radical") which has at least one reactant silicon radical, and makes it a technical problem to offer the room-temperature-curing nature constituent which discovers sufficient adhesive property also to the hardened material of sealants, such as a steel plate with which acrylic electropainting, fluorine paint, etc. were performed, and a silicone system sealant.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention offers the room-temperature-curing nature constituent containing the organic polymer 100 mass section which has the hydroxyl group or hydrolysis nature machine combined with (A) silicon atom, and has at least one silicon content radical which can construct a bridge by forming siloxane association, the (B) epoxy resin 1-50 mass sections, (C) oxazolidine compound 0.1-30 mass sections, (D) silanol condensation catalyst, and (E) amine system co-catalyst.

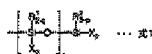
[0005] Furthermore, it is desirable to contain at least one oxazolidine ring breakage accelerator chosen from the group which consists of the mixture or the addition product of (F) (1) 2-ethylhexanoic acid, (2) ORUTOGI acid ester and (3) ORUTOGI acid ester, and p-toluenesulfonic-

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2007/02/06

JP 2002-020458A [DETAILED DESCRIPTION]

3/18 ページ



[0017] The inside of a formula, R1, and R2 --- each --- the alkyl group of carbon numbers 1-20 --- The aryl group of carbon numbers 8-20, the aralkyl radical of carbon numbers 7-20, or (R3) 3 SiO --- (R3) is the univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, and three R3 may be the same or may differ. The Tori ORGANO siloxy radical shown is expressed and it is R1, And R2 When two or more pieces exist, you may differ, even if the same. When a hydroxyl group or a hydrolysis nature machine is expressed and it exists, even if X is the same, it may differ. [two or more] It is $\text{pr} > 1$, although p is 0, 1, 2, or 3 and q is 0, 1, and 2. Moreover, r [0018]

[Formula 2]



[0019] a which can be boiled and set does not need to be the same, r is the integer of 0, or 1-19. The radical shown is mentioned.

[0020] Although especially the hydrolysis nature machine in a formula 1 is not limited and its well-known hydrolysis nature machine is conventionally usable, specifically, a hydrogen atom, an alkoxy group, an acyloxy radical, a KETOXISHTI meta radical, the amino group, an amide group, an amine oxy-radical, a sulphydryl group, an alkenyloxy radical, etc. are illustrated suitably. Especially, hydrolysis nature of an alkoxy group is mild and it is a methoxy group desirable especially preferably from a point with easy handling.

[0021] This hydrolysis nature machine and hydroxyl group can be combined with one silicon atom in the 1-3 range, and, as for (p+q), it is desirable that it is the range of 1-5. When a hydrolysis nature machine and a hydroxyl group join together in [two or more] a reactant silicon radical, even if they are the same, they may differ.

[0022] The number of the silicon atoms which form this reactant silicon radical one, they may be two or more pieces, and are the following formulas [0023] especially.

[Formula 3]



[0024] (--- R2, and X and p are the same as the above among a formula.) --- the reactant silicon radical shown --- acoulation --- since it is easy, it is desirable.

[0025] 1-5 reactant silicon radicals exist preferably in [at least one] 1 molecule of an organic polymer. The number of the reactant silicon radicals contained in a molecule stops easily being able to discover an adhesive property in less than one piece.

[0026] The reactant silicon radical may exist in the end of the chain of (A) organic polymer, may exist in the interior, and may exist in both. When especially a reactant silicon radical exists in a molecule and since the effective network chain density of the organic polymer component contained in the hardened material finally formed increases, it is desirable. Moreover, those may be used independently and may be used together two or more sorts.

[0027] The number average molecular weight of this (A) organic polymer especially an isobutylene system polymer, or a hydrogenation poly-butenadiene system polymer is desirable from points --- it is desirable still more desirable that it is 500 to about 100000, and it is easy to deal with about 1000 to 30000 thing which has liquefied or a fluidity.

[0028] The concrete manufacture approach of (A) organic polymer explained above is indicated by JP 8-41289A at the detail. Moreover, specifically as a (A) organic polymer explained above, it is the following type 2 [0029].

[Formula 4]

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2007/02/08

acid mono-isocyanate.

[0006]

[Embodiment of the Invention] Below, this invention is explained at a detail. (A) organic polymer used for the room-temperature-curing nature constituent of this invention is a polymer which does not contain substantially carbon-carbon unsaturated bonds other than an aromatic series ring, has a reactant silicon radical, i.e., the hydroxyl group combined with the silicon atom, or a hydrolysis nature machine, and has at least one silicon content radical which can construct a bridge by forming siloxane association.

[0007] (A) The polymer used as the frame of an organic polymer is obtained by the following approaches.

[0008] (1) The approach to which carbon numbers, such as ethylene, a propylene, 1-butene, and an isobutylene, makes the olefinic compound of 1-8 the main monomer, and carry out a polymerization.

(2) How to hydrogenate after carrying out homopolymerization of the diene series, such as a butadiene and an isoprene, or carrying out copolymerization of the above-mentioned olefinic compound and the diene series.

[0009] It is desirable that it is the isobutylene system polymer from the point of being able to make [many] the number of and functional groups and hydrogenation poly-butenadiene system polymer which are easy to introduce a functional group into an end among these polymers and which are easy to control molecular weight.

[0010] the monomeric unit in which all the monomeric units may be formed in per isobutylene, and this isobutylene system polymer has an isobutylene and copolymeric --- an isobutylene system polymerization --- the inside of the body is desirable and you may contain in the range below 10 mass % preferably especially below 30 mass % still more preferably below 50 mass %. As a monomer component which has an isobutylene and copolymeric, the olefin of carbon numbers 4-12, vinyl ether, an aromatic series vinyl compound, vinylsilane, and arylsilane are illustrated.

[0011] As such a copolymer component, for example 1-butene, 2-butene, A 2-methyl-1-butene, a 3-methyl-1-butene, a pentene, 4-methyl-1-pentene, A hexene, a vinyl cyclohexene, the methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, isobutyl vinyl ether, styrene, alpha methyl styrene, dimethyl styrene, Monochlorostyrene, dichloro styrene, buta-pi-ene, an indene, vinyl trichlorosilane, Vinyl styrene, Monochlorosilane, vinyl dimethyl chlorosilane, vinyl dimethylmethoxysilane, A vinyl trimethyl silane, divinyl dichlorosilane, divinyl dimethoxysilane, Divinyl dimethylsilane, 1,3-divinyl-1,1,2,2-tetra-methyl siloxane, TORIOL n-methylsilane, a tetra-vinyl silane, allylchlorosilane, Allyl compound methyl dichlorosilane, allyl compound dimethyl chlorosilane, allyl compound dimethyl methoxysilane, An silyl compound trimethyl silane, di-allyl chlorosilane, di-allyl dimethoxysilane, di-allyl dimethylsilane, gamma-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, gamma-methacryloyl oxypropyl methyl dimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0012] Moreover, as an isobutylene and a monomer which has copolymeric, if vinylsilane and arylsilane are used, a silicon content will increase, the radical which can act as a silane coupling agent will increase, and the adhesive property of the constituent obtained will improve.

[0013] Furthermore, in a hydrogenation poly-butenadiene system polymer or other organic polymers, other monomeric units may be contained besides the monomeric unit used as a principal component like the case of an isobutylene system polymer.

[0014] moreover, the monomeric unit by which a double bond remains within limits to which (A) organic polymer does not deviate from the summary of this invention after a polymerization like polyene compounds, such as a butadiene and an isoprene, --- small quantity --- you may contain in the range below 1 mass % preferably especially below 5 mass % still more preferably below 10 mass %.

[0015] (A) Conventionally, the reactant silicon radical of an organic polymer is a well-known functional group, and is the following type 1 [0016] as the example of representation.

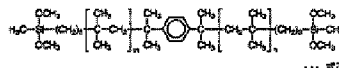
[Formula 1]

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2007/02/08

JP 2002-020458A [DETAILED DESCRIPTION]

4/18 ページ



[0030] EPIDON (Kanebo Co., Ltd. make) shown in (the integer of m, n, q, or 1-20 and 1 < m+n+q=20) is illustrated suitably.

[0031] Moreover, it can have the polyether and/or polyester which are obtained by the approach currently indicated by JP 81-18569B as a (A) organic polymer in a principal chain, and the conversion silicone resin which has a hydrolysis nature silicon radical at the molecule end can also be used suitably. Specifically, commercial MS polymer (Kanebo Co., Ltd. make) is illustrated suitably. Furthermore, as a (A) organic polymer, it has a polyether and a polyester radical in a principal chain, and the silanizing polysulfide polyether polymer of a publication etc. can be illustrated to JP 8-124168A which introduced the hydrolysis nature silyl radical into the OH radical or the sulphydryl group of an end.

[0032] The (B) epoxy resin used for this invention is an epoxy prepolymer which is not hardened [which has an average of one or more epoxy groups in 1 intramolecular]. The average of the epoxy groups of 1 intramolecular points out the value which broke the sum total of the molecular weight of an epoxy resin by the sum total of weight per epoxy equivalent here. Specifically, the various isomers of tetraglycidyl ether diamine diphenylmethane, triglycidyl-para aminophenol, a triglycidyl-m-aminophenol, and triglycidyl amino cresol are mentioned as an epoxy resin which uses amines as a precursor. Moreover, the bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, a bisphenol smooth S form epoxy resin, a phenol novolak mold epoxy resin, a cresol novolak mold epoxy resin, a resorcinol mold epoxy resin, etc. are mentioned as an epoxy resin which uses phenols as a precursor.

Furthermore, the polysulfide modified epoxy resin which uses as a principal chain the polysulfide frame expressed with following type-(G2 H4 GCH2 G2 H4 Sn) (n is the integer of 1-5 among a formula) is also used suitably. As for the example of this polysulfide modified epoxy resin, Fleg 50 by the Toray Industries thiol company, Fleg 80, and Fleg 85 grade are mentioned. In this invention, it is independent about various above-mentioned epoxy resins, or two or more sorts can be mixed and used. Since the compatibility and the separability of (A) organic polymer and the (B) epoxy resin participate in the superiority or inferiority of adhesion manifestation nature, it is also useful by using together two or more sorts of epoxy resins to adjust both compatibility and separability to suitable extent, so that it may mention later.

[0033] The content of the (B) epoxy resin in the room-temperature-curing nature constituent of this invention is 1-50 mass section to the (A) organic polymer 100 mass section, and it is desirable that it is 1-30 mass section. The physical properties of an organic polymer are not spoiled as it is this range.

[0034] (C) oxazolidine compound used for this invention is a compound which has the heterocycle of saturation 3 membered-ring containing oxygen and nitrogen, and is a compound which has the oxazolidine ring which carries out ring breakage under existence of moisture (water). Specifically, N-hydroxyalkyl oxazolidine and its poly isocyanate addition product, the oxazolidine silyl ether, carbonate oxazolidine, ester oxazolidine, etc. are mentioned.

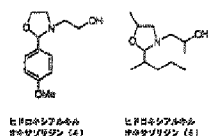
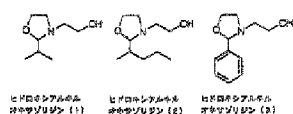
[0035] N-hydroxyalkyl oxazolidine can be prepared by the dehydration condensation reaction with alkanolamine, a ketone, or an aldehyde. In N-hydroxyalkyl oxazolidine 2-isopropyl-3-(2-hydroxyethyl) oxazolidine 2-(1-methylbutyl) (which it lets be hydroxyalkyl oxazolidine (1) hereafter) 3-(2-hydroxyethyl) oxazolidine 2 (which it lets be hydroxyalkyl oxazolidine (2) hereafter) phenyl-3-(2-hydroxyethyl) oxazolidine 2-(p-methoxyphenyl) (which it lets be hydroxyalkyl oxazolidine (3) hereafter) 3-(2-hydroxyethyl) oxazolidine 2-(2-methylbutyl) (which it lets be hydroxyalkyl oxazolidine (4) hereafter) 3-(2-hydroxyethyl)-5-methyl oxazolidine (it considers as hydroxyalkyl oxazolidine (5) hereafter) etc. is included.

[0036]

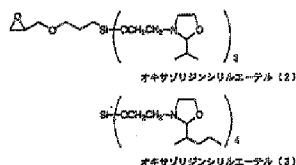
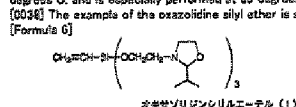
[Formula 5]

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2007/02/08



[0037] The oxazolidine silyl ether is obtained by the reaction with alkoxysilane, such as above-mentioned N-hydroxyalkyl oxazolidine, trimethoxysilane and a tetramethoxy silane, triethoxysilane, dimethoxy dimethylsilane, vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, and gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane. By making a titanium alkoxide, an aluminum alkoxide, or divalent Sn into a catalyst, this reaction is 40 degrees C ~ 180 degrees C, and is especially performed at 80 degrees C ~ 140 degrees C preferably.

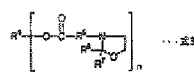


[0039] The carbonate oxazolidine from which carbonate oxazolidine is obtained by the approach of JP.5-117282.A is mentioned. Carbonate oxazolidine can be obtained by making hydroxyalkyl oxazolidine, such as above-mentioned hydroxyalkyl oxazolidine (1), and carbonate, such as diethyl carbonate, dimethyl carbonate, and Zypore pyrene carbonate, react using polyhydric alcohol, such as a diethylene glycol and a glycerol, 60-160 degrees C of this reaction are preferably performed at the temperature of the range of 100-140 degrees C under existence of ester interchange catalysts, such as sodium methylate. As for the addition of a catalyst, it is desirable that it is 50-1000 ppm to the total quantity of hydroxyalkyl oxazolidine, carbonate, and polyhydric alcohol.

[0040] In this way, the carbonate oxazolidine prepared is expressed with the following formula 3.

http://www4.ipdl.nipponi.go.jp/cgi-bin/ran_web.cgi.ejs

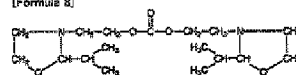
2007/02/08



(n is the integer of 1-10 among a formula, and R4 and R5 are the organic radicals of 1-8 carbon numbers independently respectively.) R6 And R7 They are a hydrogen atom or the organic radical of 1-6 carbon numbers independently respectively.

There is following carbonate oxazolidine (1) in one example of a compound expressed with a formula 3.

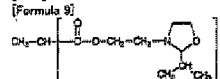
[0041]
[Formula 8]



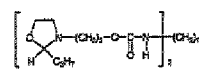
カーボネートオキサゾリジン (1)

[0042] As ester oxazolidine, various ester oxazolidine, such as ester oxazolidine obtained by the approach of a U.S. Pat. No. 3651923 official report and a U.S. Pat. No. 4138545 official report, can be used. For example, it can obtain by the reaction with the low-grade allyl ether of above-mentioned hydroxyalkyl oxazolidine (1), dicarboxylic acid, or polycarboxylic acid. Specifically, the following ester oxazolidine (1) is mentioned. Furthermore, commercial items, such as the Bayer hardener OZ shown by the following ester oxazolidine (2), can also be used.

[0043]
[Formula 9]



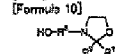
エステルオキサゾリジン (1)



エステルオキサゾリジン (2)

[0044] The oxazolidine compound which has three or more oxazolidine rings may be used into 1 molecule, and this compound is compounded as a compound which has three or more oxazolidine rings in 1 molecule by reacting N-hydroxyalkyl oxazolidine and the poly isocyanate compound which are expressed with the following formula 4.

[0045]
[Formula 10]



[0046] It is R3 here. It is the divalent aliphatic hydrocarbon radical which has the shape of a

http://www4.ipdl.nipponi.go.jp/cgi-bin/ran_web.cgi.ejs

2007/02/08

straight chain and branched chain of carbon numbers 2-3, for example, an alkylene group, an alkenylene group, and alkenylene group are shown. Moreover, R9 And R10 shows a hydrogen atom or the univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 independently respectively. N-hydroxyalkyl oxazolidine expressed with the above-mentioned formula 4 is compounded by the well-known approach from a corresponding aldehyde or a corresponding ketone, and N-hydroxy alkylamine.

[0047] As an aldehyde, formaldehyde, an acetaldehyde, propionaldehyde, A butyraldehyde, isobutyraldehyde, a valeraldehyde, 2-methylbutyl aldehyde, 3-methylbutyl aldehyde, a hexyl aldehyde, 2-methyl pentyl aldehyde. Aliphatic series aldehydes, such as octyl aldehyde, 3 and 5, and 5-trimethylhexyl aldehyde; A benzaldehyde, A methyl benzaldehyde, a trimethyl benzaldehyde, an ethyl benzaldehyde, Aromatic aldehyde [such as an isopropyl benzaldehyde, an isobutyl benzaldehyde, a methoxy benzaldehyde, a dimethoxy benzaldehyde and a trimethoxy benzaldehyde,], etc. is suitable. As a ketone, an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl propyl ketone, methyl isopropyl ketone, a diethyl ketone, methyl butyl ketone, methyl isobutyl ketone, a methyl-t-butyl ketone, diisobutyl ketone, cyclopentanone, a cyclohexanone, etc. are suitable.

[0048] As N-hydroxy alkylamine, a bis-N-(2-hydroxyethyl) amine, a bis-N-(2-hydroxypropyl) amine, and an N-(2-hydroxyethyl)-N-(2-hydroxypropyl) amine are suitable.

[0049] Although an aldehyde or an above-mentioned ketone, and above-mentioned hydroxy alkylamine react by this molar quantity of the nitrogen corresponding to the number of mole of an aldehyde or a ketone, it is desirable to use an aldehyde or a ketone superfluously in 1.01-1.5. It is in the range of 1.01-1.1 especially preferably. Separation with a product is difficult for the N-hydroxy alkylamine with this unreacted reason, and it is because it becomes the cause of a fall of storage stability in order to react with isocyanate.

[0050] As for reaction temperature, it is desirable in solvents, such as toluene and a xylene, to carry out under reflux conditions. As for reaction time, considering as 6 ~ 24 hours is desirable, and it is desirable to consider as 8 ~ 12 hours especially. The reason for having made reaction time into this range is imperfect [a reaction], and is because a reaction mixture will color if it exceeds 24 hours in less than 6 hours. Moreover, it is desirable to perform a reaction in the usual ambient atmosphere. N-hydroxyalkyl oxazolidine which distills off under reduced pressure of a superfluous aldehyde or a superfluous ketone, and is expressed with the above-mentioned formula 4 after reaction termination is obtained.

[0051] The poly isocyanate compound is the poly isocyanate which has an organic radical. For example, polyhydric alcohol, such as a glycerol, hexone triol, trimethylol propane, or a polypropylene glycol PARAFEN range isocyanate, tolylene diisocyanate, tetramethylene diisocyanate, Hexamethylene diisocyanate, xylene diisocyanate, octadecyl diisocyanate, Neohexylene diisocyanate, 4, 4'-dichlorodiphenyl diisocyanate, A resultant with isocyanate diisocyanate, such as dimerization articles, etc. Or it can obtain by carrying out 3 moles of diisocyanate compounds, such as tetramethylene diisocyanate and hexamethylene diisocyanate (HDI), under existence of a catalyst, and making an isocyanurate ring form. On the occasion of a reaction with N-hydroxyalkyl oxazolidine of a formula 4, these poly isocyanate compounds can be used independently, and two or more sorts may be used together.

[0052] The oxazolidine compound which has three or more oxazolidine rings in one molecule is compounded by making N-hydroxyalkyl oxazolidine expressed with a formula 4, and the poly isocyanate compound react under ordinary pressure with the reaction temperature of 50 degrees C ~ about 100 degrees C. Solvents, such as toluene and a xylene, may be used in order to lower viscosity in the case of composition.

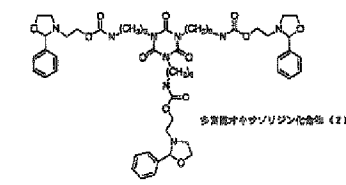
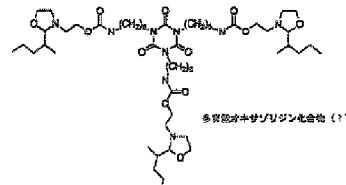
[0053] The quantitative ratio of N-hydroxyalkyl oxazolidine and the poly isocyanate compound is good for the poly isocyanate compound to make it react by one mol per one mol of hydroxyls of N-hydroxyalkyl oxazolidine.

[0054] As an example of a compound of having three or more oxazolidine rings, the polyfunctional oxazolidine compound (1) expressed with the following formula, (2), etc. are mentioned to such one molecule.

[0055]
[Formula 11]

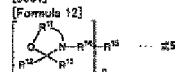
http://www4.ipdl.nipponi.go.jp/cgi-bin/ran_web.cgi.ejs

2007/02/08



[0056] Moreover, as other examples of an isocyanate oxazolidine compound, the compound expressed with the following type 5 can be shown.

[0057]
[Formula 12]



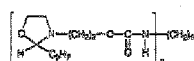
[0058] Here R11 ~ carbon numbers 2-6 ~ desirable ~ carbon numbers 2-3 ~ more ~ desirable ~ the alkylene group of a carbon number 2 ~ it is. R12 and R13 are a hydrogen atom, with a carbon numbers of one or more alkyl group, the alkoxyalkyl group of carbon numbers 5-7, or the aryl group of carbon numbers 6-10 independently, respectively. As for R14, it is desirable that it is an aryl group including the alkylene group of carbon numbers 2-6, an aryl group, the alkylene group of the carbon numbers 2-6 including a urethane bond, or a urethane bond, and is the alkyl group or aryl group of carbon numbers 1-6 which has a urethane bond.

[0059] R15 is the radical obtained by removing an isocyanate radical from n poly isocyanates, and should just form the frame of an isocyanate compound. It is desirable that it is a compound used as the frame of diisocyanate or tri-isocyanate compound. n is the integer of 1-4 and it is desirable that it is 2 or 3. The hardened material which was able to balance tensile strength and a elongation percentage especially as n is 2 or 3 is obtained. If 3 is exceeded, it will become it is hard and weak, and hardening will become inadequate if it is less than two.

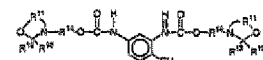
[0060] As an example of an isocyanate oxazolidine compound, it is [Formula 13].

http://www4.ipdl.nipponi.go.jp/cgi-bin/ran_web.cgi.ejs

2007/02/08

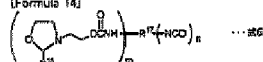


イソシアネートオキサゾリジン化合物 (1)



イソシアネートオキサゾリジン化合物 (2)

Polyfunctional oxazolidine, such as which TDI base, the MDI base, the XDI base, and the HDI base, etc. is mentioned, and commercial items, such as the Bayer hardener OZ, can be used. [0061] Other examples with a desirable isocyanate oxazolidine compound -- following type 8 -- [Formula 14]



(-- the integer of 1-6 and n of the residue and m which R16 removes a five or more carbon atomic numbers aliphatic hydrocarbon radical among a formula, and R17 removes an isocyanate radical from the organic poly isocyanate, and are obtained are the integers of 0-4.) -- it is the oxazolidine compound shown.

[0062] Among the above-mentioned formula, R16 is the aliphatic hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 5-16 preferably five or more carbon atomic numbers, for example, n-pentyl, 2-methyl pentyl, 3-methyl pentyl, 3 and 5, 5-trimethyl pentyl, n-heptyl, n-octyl, n-nonyl, n-deca nil, n-undecanyl, n-dodecanyl, n-tridecanyl, n-tetra-deca nil, etc. are mentioned. Especially, the case of the carbon atomic numbers 5-10 is desirable. And the substituent of the location of R16 has [both substituents] too quick hydrolysis in aliphatic hydrocarbon, and storage stability is bad. Moreover, hydrolysis is slow in R16 being an aromatic series radical, and hardenability is bad. Furthermore, in low or less carbon atomic number, hydrolysis is comparatively quick and storage stability is bad. Moreover, although there are some which indicate the compound where R16 is the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-6 as an oxazolidine compound conventionally, there is no technique of recognizing the difference in the effectiveness as a latency curing agent by the difference in the carbon number within the limits of this concretely.

[0063] R17 may be residue obtained from the organic poly isocyanate except for an isocyanate radical, and any of aliphatic series, aliphatic, and aromatic series are sufficient as it. For example, these carbodiimide denaturation radicals or an isocyanurate denaturation radical is mentioned to aromatic series aliphatic series radicals, such as aliphatic hydrocarbon radicals, such as aliphatic series radicals, such as aromatic series radicals, such as tolylene, diphenylmethane, phenylene, and polymethylene polyphenylene, and hexamethylene, and an isophorane, and a xylene, and a par, and it is used for them as one sort or two sorts or more of such combination.

[0064] As for m, it is desirable especially the integer of 1-6 and that it is 2-3 in respect of hardenability and the physical properties of a hardened material. Moreover, as for n, it is desirable especially the integer of 0-4 and that it is 0-2 in respect of hardenability.

[0065] The manufacture approach of the isocyanate oxazolidine compound shown by the formula 5 compound N-hydroxyethyl oxazolidine shown by the following formula 7 from ee diethanolamine and a corresponding aldehyde, and is [Formula 15].

http://www4.ipdl.nipol.go.jp/cgi-bin/ran/web.cgi_ejje

2007/02/08

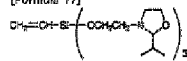
aminopropyl radical, a phenyl group, the amino group, and a mercapto propyl group are illustrated. n may be independently another radical respectively the case of two or more, or R19 set may be the same radical.

[0073] As for R20, it is desirable especially the alkyl group of carbon numbers 2 or 3 and that they are an ethyl group and an isopropyl group. As for R21, it is desirable that they are a hydrogen atom or a methyl group. R22 and R23 are a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 independently respectively. Furthermore, alkoxy phenyl groups, such as an isopropyl group, an isopentyl radical, and a phenyl group, for example, a methoxyphenyl radical etc., are mentioned, and it is preferably [that they are the carbon atomic numbers 3-12] and specifically desirable that one of R22 and R23 is a hydrogen atom especially in respect of storage stability and hardenability.

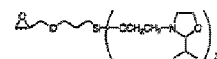
[0074] Oxazolidine silyl ether compound (1) - (7) an example is indicated to be by the following formula is mentioned.

[0075]

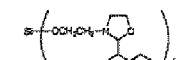
[Formula 17]



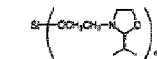
オキサゾリジンシリルエーテル化合物 (1)



オキサゾリジンシリルエーテル化合物 (2)



オキサゾリジンシリルエーテル化合物 (3)



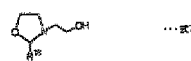
オキサゾリジンシリルエーテル化合物 (4)

[0076]

[Formula 18]

http://www4.ipdl.nipol.go.jp/cgi-bin/ran/web.cgi_ejje

2007/02/08



(R18 is five or more carbon atomic numbers aliphatic hydrocarbon among a formula.)

[0066] N-hydroxyethyl oxazolidine shown by the obtained formula 7 and the organic poly isocyanate can be made to be able to react, and it can compound. Furthermore, when N-hydroxyethyl oxazolidine has come to bond, it is only above process 66 and an expected isocyanate oxazolidine compound can be obtained. 66 Make a reaction react under existence of organic solvents, such as benzene, toluene, and a xylene, at the reaction temperature of 70-160 degrees C, and a solvent. A reaction mixture is made to flow back under an oil bath after reaction termination for 5 to 10 hours. Moreover, the reaction of 66 mixes N-hydroxyethyl oxazolidine and the organic poly isocyanate, is 80-90 degrees C, and is made to react for 5 to 10 hours. Moreover, temperature may be changed in the middle of a reaction if needed.

[0067] As an aldehyde used, n-hexanal, 2-methyl pentanal, 2-methyl heptanal, n-octanal, 3 and 5, 5-trimethyl hexanal, n-decanal, n-undecanal, n-dodeca NARU, n-trideca NARU, n-tetra-deca n-PENTADEKANARU, etc. are mentioned, and these aldehydes are available as a commercial item.

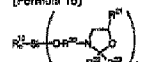
[0068] Moreover, as organic poly isocyanate used in order to compound an isocyanate oxazolidine compound, both aliphatic series aliphatic and aromatic series are usable. For example, 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate, 2, 4'-diphenylmethane diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, aromatic series poly isocyanate [such as polymethylene polyphenylene poly isocyanate], -- aliphatic series poly isocyanate [such as hexamethylene diisocyanate], -- aliphatic poly isocyanate [such as isophorone diisocyanate], -- KISHIRE Aromatic series aliphatic series poly isocyanate [such as NUISO yanate], and these carbodiimide denaturation, or isocyanurate denaturation poly isocyanate is mentioned, and it is used as one sort or two sorts or more of such combination.

[0069] The isocyanate oxazolidine compound obtained as mentioned above has the property of being able to adjust physical properties variously.

[0070] Other examples with a desirable component (C) are the oxazolidine silyl ether, for example, can be compounded by the reaction of the oxazolidine and alkoxy silanes containing the (i) hydroxyl group, or have the (ii) hydroxyl group etc. In this, by making a titanium alkoxide, an aluminum alkoxide, or a divalent tin compound (Sn2+) into a catalyst, the reaction of (i) is 40-160 degrees C, and is especially performed at 80-140 degrees C preferably. It may add as it is, or a catalyst may be melted and used into the solution of organic solvents, such as a xylene. As for the amount of such catalyst used, it is especially desirable to the oxazolidine 100 mass section 0.01 - 5 mass section and that it is 0.1 - 2 mass section in respect of the purity of reaction time and a product.

[0071] As for such the oxazolidine silyl ether, it is desirable that it is the compound shown by the following formula 8.

[Formula 18]

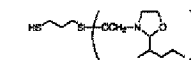


n is the integer of 0-3 among a formula.

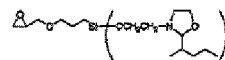
[0072] The alkyl group in which R19 has a hydrogen atom and 1-12 carbon atomic numbers, an alkoxyalkyl group, an aliphatic radical, an alkoxy group, an acryloxyalkyl radical, an amino alkyl group, or a mercapto alkyl group; a vinyl group, a phenyl group, the amino group, etc. are mentioned, for example, a methyl group, an ethyl group, a vinyl group, a meta-acryloxypropyl radical, an epoxycyclohexyl radical, a glycidyl propyl group, an aminosthyl radical, an

http://www4.ipdl.nipol.go.jp/cgi-bin/ran/web.cgi_ejje

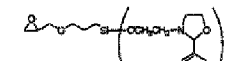
2007/02/08



オキサゾリジンシリルエーテル化合物 (5)



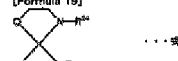
オキサゾリジンシリルエーテル化合物 (6)



オキサゾリジンシリルエーテル化合物 (7)

[0077] The oxazolidine compound furthermore suitably used as a component (C) of this invention is a compound shown by the following formula 9.

[Formula 19]



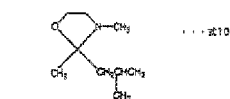
[0078] R24 is an aliphatic hydrocarbon radical which has the with a carbon numbers of one or more shape of a straight chain, and branched chain, for example, shows an alkyl group, an alkenyl radical, and an allylene group here. Moreover, R25 and R26 show a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 independently respectively. These desirable examples are shown below.

[0079]

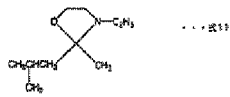
[Formula 20]

http://www4.ipdl.nipol.go.jp/cgi-bin/ran/web.cgi_ejje

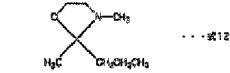
2007/02/08



... 式10



... 式11



... 式12

[0080] The content of (C) oxazolidine compound in the room-temperature-curing nature constituent of this invention is 1 ~ 80 mass section to the (B) epoxy resin 100 mass section, and it is desirable that it is 5 ~ 40 mass section. The physical properties or hardenability of an organic polymer are not spoiled as it is in this range.

[0081] The room-temperature-curing nature constituent of this invention shows the reason for excellent adhesion manifestation nature. In the room-temperature-curing nature constituent of this invention, when the (B) epoxy resin which both separated gradually and was mainly separated from the condition that (A) organic polymer and the (B) epoxy resin are distributing hardens, an adhesive property is discovered. On the other hand, hydrolysis generated an imino group and a hydroxyl group under existence of moisture (water), the imino group reacts with the epoxy group which the (B) epoxy resin has, and (C) oxazolidine compound stiffens the (B) epoxy resin. Although hardening of the (B) epoxy resin by the imino group is not necessarily quick under a room temperature, when the hardenability under the room temperature of (A) organic polymer is taken into consideration, it is a suitable speed. Thus, since the balance of hardening of (A) organic polymer and the (B) epoxy resin is suitable, the adhesion manifestation nature of the room-temperature-curing nature constituent of this invention becomes the outstanding thing.

[0082] (D) silanol condensation catalyst used for the room-temperature-curing nature constituent of this invention For example, titanate system coupling agents, such as tetrabutyl titanate and tetra-propyl titanate; Tin carboxylates for example, a dibutyl tin DIBAU rate, dibutyltin malate, and dibutyl tin diacetate — Tin octylate, naphthenic acid tin, the reactant of dibutyl tin oxide and phthalic ester. Organic tin compounds, such as dibutyl tin diacetyl acetonate, aluminum tris acetylacetonate, Organotin aluminum compounds, such as aluminum tris ethyl acetoacetate and JIISOPURPOKISHI aluminum ethyl acetoacetate; Zirconium tetra-acetylacetonate, Choleate compounds, such as titanium tetra-acetylacetonate; lead octylate is mentioned. These may be used independently and may use two or more sorts together.

[0083] As for the content of (D) silanol condensation catalyst in the room-temperature-curing nature constituent of this invention, it is desirable that it is 0.1 ~ 20 mass section to the (A) organic polymer 100 mass section, and it is more desirable that it is 1 ~ 10 mass section. It becomes what was excellent in the working life under a room temperature, and the balance of a hardening property in it being this range.

[0084] (E) amine system co-catalyst used for the room-temperature-curing nature constituent

http://www4.ipdl.nipci.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2007/02/08

of this invention For example, a butylamine, an ethyl amine, a lauryl amine, dibutyl amine, Monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, Diethylenetriamine, triethylenetetramine, an allyl amine, Cyclohexylamine, benzylamine, diethylenetripropylamine, Xylene diamine, triethylenediamine, guanidine, diphenylguanidine, 2, 4, 6-tris (dimethyl aminomethyl) phenol, a morpholine, N-methyl morpholine, 2-ethyl-4-methylimidazole. The salt of amine system compounds, such as 1 and 8-diazabicyclo (5.4.0) undecane ~7 (DBU), and these amine system compounds, a carboxylic acid, etc.: the low-molecular-weight polyamide resin obtained from superfluous polyamine and polybasic acid is mentioned. These may be used independently and may use two or more sorts together.

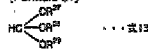
[0085] As for the content of (E) amine system co-catalyst in the room-temperature-curing nature constituent of this invention, it is desirable that it is 0.01 ~ 5 mass section to the (A) organic polymer 100 mass section, and it is more desirable that it is 0.1 ~ 5 mass section. It becomes what was excellent in the balance of a hardening property with working life in it being this range.

[0086] In addition to the above-mentioned indispensable component, the room-temperature-curing nature constituent of this invention may contain a cross linking agent, a bulking agent, a plasticizer, a stabilizer, a coloring agent, etc. if needed. In order to adjust viscosity, physical properties, etc. It is desirable to contain at least one oxazolidine ring breakage accelerator chosen from the group which consists of the mixture or the addition product of (F) (12~2-ethylhexanoic acid, (2) ORUTOGI acid ester and (3) ORUTOGI acid ester, and p-toluenesulfonic acid mono-isocyanate especially. With these (F) oxazolidine ring breakage accelerators, the ring opening reaction of the oxazolidine ring of (C) oxazolidine compound is promoted, and the hardenability of the (B) epoxy resin improves remarkably.

[0087] 2-ethylhexanoic acid is known as a ring breakage accelerator of an oxazolidine ring, and can be suitably used also in this invention.

[0088] ORUTOGI acid ester is a compound expressed with the following type 13.

[Formula 21]



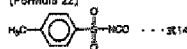
... 式13

[0089] R1, R2, and R3 express an alkyl group or an aryl group here. ORUTOGI acid methyl, ethyl orthoformate, etc. can be illustrated as ORUTOGI acid ester. By hydrolyzing, ORUTOGI acid ester supplies an acid and, thereby, can act as a catalyst of the ring opening reaction of an oxazolidine ring.

[0090] P-toluenesulfonic acid mono-isocyanate is a compound expressed with the following formula 14, and although a phosgene can be used or it can obtain with the well-known cyanate synthesis method by Hofmann degradation, it can use commercial items, such as the additive Ti by the Sumitomo Bayer urethane company. The same thing as the case where it uses by independent (which was mentioned above) can be used for the ORUTOGI acid ester which mixes with p-toluenesulfonic acid mono-isocyanate, or is made to add.

[0091]

[Formula 22]



... 式14

[0092] As for the content of (F) oxazolidine ring breakage accelerator in the room-temperature-curing nature constituent of this invention, it is desirable that it is the 0.1 ~ 100 mass section to the (C) oxazolidine compound 100 mass section, and it is more desirable that it is 1 ~ 50 mass section. Desirable hardened material nature is obtained with it being this range.

[0093] The component which may be added when required in addition to the (F) component used suitable for the indispensable component of this invention and this invention is illustrated below. [0094] Fumed silica, a calcium carbonate (precipitated calcium carbonate, whitening, and thing that

http://www4.ipdl.nipci.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2007/02/08

carried out surface preparation of those by the fatty acid, resin acid, or fatty acid ester), carbon black, clay, talc, titanium oxide, calcined lime, a kaolin, a zeolite, diatomaceous earth, vinyl chloride paste resin, glass balun, vinylidene-chloride-resin balun, acrylonitrile methacrylonitrile resin balun, etc. are mentioned, and a bulking agent is independent, or can be mixed and used.

[0095] A plasticizer is not limited especially if it dissolves with (A) organic polymer with process oil or other hydrocarbons, and various kinds of well-known plasticizers are usable. For example, dibutyl phthalate, diethylphthalate, di(2-ethylhexyl) phthalate, Phthalic ester, such as butyl benzyl phthalate and butyl phthalyl butyl glycolate; Dioctyl adipate, Non-aromatic dibasic acid ester, such as dioctyl sebacate; Diethylene glycol dibenzoate. The ester of polyalkylene glycols, such as TORIECHIRENIGURIKORUJIBENZODETO; Triacetyl phosphate, phosphoric ester [such as tributyl phosphate,] — chloroparaffin; — alkyl diphenyl; — hydrocarbon oil [such as partial hydrogenation terphenyl,] — process oil; — alkylbenzenes are mentioned. Especially, using process oil has desirable compatibility with (A) organic polymer from a good point. Although you may add apart from (A) organic polymer, since mixing with (A) organic polymer beforehand becomes the viscosity suitable for workability, a plasticizer is desirable. As for the content of the plasticizer in the room-temperature-curing nature constituent of this invention, it is desirable that it is the 30 ~ 200 mass section to the (A) organic polymer 100 mass section, and it is more desirable that it is the 30 ~ 150 mass section.

[0096] As for a stabilizer, for example, a hindered phenol system compound and a triazole compound are mentioned. As for a coloring agent, a titanium white, carbon black, and red ochre are mentioned.

[0097] The room-temperature-curing nature constituent of this invention is obtained (A) organic polymer [which is an indispensable component], (B) epoxy resin, and (C) oxazolidine compound, (D) silanol condensation catalyst, (E) amine system co-catalyst, and if needed by carrying out stirring mixing of the additive of (F) oxazolidine ring breakage accelerator and others.

[0098] The room-temperature-curing nature constituent of this invention may discover the outstanding adhesive property also not only to an aluminum plate or a glass plate but to the hardened material of sealants, such as the so-called difficultly adhesion steel plate with which acrylic electropainting, fluorine paint, etc. were performed, and a silicone system sealant. Therefore, it is suitably used as a sealant of the various building materials with which the hardened material of sealants, such as a steel plate with which acrylic electropainting, fluorine paint, etc. were performed, and a silicone system sealant, is used.

[0099] The room-temperature-curing nature constituent of this invention can also be made into which mode of 2 liquid type sealant or 1 liquid type sealant. It can be determined in view of an application, the description of (A) organic polymer to be used, etc. 2 liquid type or 1 liquid type any it is made. When considering as 2 liquid type sealant, it is desirable to make (C) oxazolidine compound contain in a curing agent side.

[0100] Moreover, the room-temperature-curing nature constituent of this invention can also use a primer together in the case of use, and can make the more excellent adhesive property discover. Since the thing containing an imino-group content silane coupling agent is excellent in adhesion manifestation nature as a primer, it is desirable.

[0101] An amino-group content silane coupling agent specifically The well-known silane coupling agent containing the amino group can be used conventionally. For example, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-(beta-aminopropyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-(beta-aminopropyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-(beta-aminopropyl)-gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-ureido propyl trimethoxysilane, gamma-ANIRINO propyltrimethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, etc. are mentioned. These may be used independently and may use together these two or more sorts.

[0102]

[Example] Although an example is given to below and this invention is explained more concretely, this invention is not limited to the following example. The base resin and the curing agent of 2 liquid type sealant used as the room-temperature-curing nature constituent which carries out stirring mixing of the ingredient shown below in

http://www4.ipdl.nipci.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2007/02/08

[Preparation of a room-temperature-curing nature constituent] using 5L planetary (omnipotent stirrer) by the quantitative ratio shown in the 1st table, and used as a principal component the organic polymer which has a reactant silicon radical were prepared.

(1) Base resin component (A) organic polymer: P1B oligomer, EPION80SS. The process oil of the Kaneka Co., Ltd. make, a mean molecular weight 20000, and 33 mass % content (B) epoxy resin: 1,4-bisphenol mold epoxy resin: Epicoat 825, oil-free shell chemistry company make. Weight per epoxy equivalent 184 — a 1941 polyaddition mold epoxy resin: FLEPS9, a bulk agent [by the Toray Industries thiol company] fatty-acid processing calcium carbonate, sulf fine 200 and the Maruo Calcium Co., Ltd. make — water (2) curing-agent component (C) oxazolidine compound IMS-PLUS, the product made from ANGUS, and a chemical structure type are expressed with said formula 11, (i) — Hardener OZ and the Bayer make — (D) silanol condensation catalyst: octylate — Neo STAN U-28, a Japanese Higashi Chemicals (E) amine system co-catalyst: A lauryl amine, it is [FAMIN 200 and] (F) oxazolidine ring breakage accelerator [by Koe Corp.] 2-ethylhexanoic acid-di-ORUTOGI-acid-ester — Para-flow-ORCA, (i) p-toluenesulfonic acid [by the Japanese traders chemistry company] mono-isocyanate: Additive Ti (Ad-Ti) ORUTOGI acid ester and p-toluenesulfonic acid mono-isocyanate were used, after [which is the Sumitomo Bayer urethane company make] carrying out stirring mixing beforehand and considering as mixture or an addition product.

[0103]

[Table 1]

成分	配合割合	配合例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(A) 有機重合体	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) 硬化剤	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(C) 酸化剤	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
(D) エポキシ樹脂	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(E) アミン系触媒	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(F) シラン系触媒	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(G) オキサジリジン系P-LUS	0	2	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(H) オキサジリジン系P-LUS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(I) エポキシ樹脂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(J) エポキシ樹脂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0104] Stirring mixing of the ingredient shown below in [Preparation of a primer constituent] was carried out by the quantitative ratio shown in the 2nd table, and the primer constituents A and B were prepared.

(1) organic solvent (A) hexane (2) silicone resin: the poly alkyl siloxanes, X-40-2184, and the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make (3) amino-group content silane coupling agent: N-(beta-aminopropyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, A1120, and the Nippon Unicer make — (4) curing-catalyst: titanate, TPT-100, and (5) by Nippon Soda Co., Ltd. saturated-hydrocarbon system polymer: P the organ oil of IB oligomer, EPION103S, the Kaneka Co., Ltd. make, weight average molecular weight 8000, and 23 mass % — content [0105]

[Table 2]

http://www4.ipdl.nipci.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2007/02/08

表 1 表

	プライマーA	プライマーB
α-ヘキサシラン	80	90
トリエチル	10	10
有機溶剤	0	10
シリコン樹脂	2	1
アミノ官能シリコンカップリング剤	7	7
硬化剤	4	2.5

[0105] <Adhesive trial> The obtained primer constituents A or B were applied to the front face of plate-like adherend by BEMCOOT. As adherend, an aluminum plate, the glass plate, the acrylic electropainting steel plate, the fluorine paint steel plate, and the silicone system sealant hardened material were used. After applying each primer constituent under ordinary temperature on these adherends and leaving it for 80 minutes, each room-temperature-curing nature constituent was placed with a diameter of about 1cm in the shape of a bead, and cure of heat 80 degrees C 20 degrees C for three days and for three days was performed. Then, it is based on the simple adhesive property trial (Japanese sealing material Semiconductor Equipment & Materials International "structural sealing material handbook p.109") by knife cut, and is friction test (0-degree friction test and 90-degree friction test) about a 0 degree direction and a 90-degree direction as a ~~test~~ direction. The adhesive property was evaluated like O=sealant destruction, ~~within~~ layer breakaway, and ~~interface~~ breakaway.

[0107] A result is shown in the 3rd table. The room-temperature-curing nature constituent (examples 1 and 2) of this invention discovers the outstanding adhesive property also to which adherend of glass, an acrylic electropainting steel plate, a fluorine paint steel plate, and a silicone system sealant hardened material so that clearly from the 3rd table. Moreover, when using the primer (primer B) inferior to adhesion manifestation nature, the outstanding adhesive property can be made to discover by adding (F) oxazolidine ring breakage accelerator further, or choosing suitable (C) oxazolidine compound. On the other hand, the conventional room-temperature-curing nature constituent (example 1 of a comparison) which contains (A) organic polymer and the (B) epoxy resin, and does not contain (C) oxazolidine compound does not discover sufficient adhesive property.

[0108]

[Table 3]

表 3 表

室温硬化性組成物	比較例	実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
プライマー組成物	A	A	A	B	B	B	B	B
試 験 試 験 (10° 圧く部/10° 圧く部)								
アルミニウム板	O/X	O/Δ	O/O	O/X	O/Δ	O/Δ	O/O	O/O
ガラス板	O/X	O/Δ	O/O	O/X	O/X	O/Δ	O/O	O/O
アクリル電着鋼板	Δ/X	O/Δ	O/O	Δ/X	Δ/Δ	Δ/Δ	O/O	O/O
フッ素樹脂鋼板	Δ/X	O/Δ	O/O	Δ/X	Δ/X	Δ/Δ	O/O	O/O
シリコン系シーラント硬化物	—	—	—	X/X	Δ/X	Δ/X	Δ/Δ	Δ/O

[0109]

[Effect of the Invention] The room-temperature-curing nature constituent of this invention discovers sufficient adhesive property also to the hardened material of sealants, such as a difficulty adhesive property steel plate with which acrylic electropainting, fluorine paint, etc. were

performed, and a silicone system sealant.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-20458

(P2002-20458A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

7-73-1⁷ (参考)

C 0 8 G 59/40

C 0 8 G 59/40

4 J 0 0 2

C 0 8 L 63/00

C 0 8 L 63/00

A 4 J 0 3 6

101/10

101/10

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-206521(P2000-206521)

(22) 出願日 平成12年7月7日 (2000.7.7)

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 木村 和資

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株

式会社平塚製造所内

(72) 発明者 吉川 篤志

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株

式会社平塚製造所内

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望 監 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 室温硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 反応性珪素基を少なくとも1個有する有機重合体を主成分とし、アクリル電着塗装、フッ素塗装等が施された銅板やシリコン系シーラント等のシーラントの硬化物に対しても十分な接着性を発現する室温硬化性組成物の提供。

【解決手段】 (A) 珪素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素含有基を少なくとも1個有する有機重合体100質量部、(B) エポキシ樹脂1~50質量部、(C) オキサゾリジン化合物0.1~30質量部、(D) シラノール縮合触媒および(E) アミン系助触媒を含有する室温硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)珪素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素含有基を少なくとも1個有する有機重合体100質量部、(B)エポキシ樹脂1〜50質量部、(C)オキサゾリジン化合物0.1〜30質量部、(D)シラノール縮合触媒および(E)アミン系助触媒を含有する室温硬化性組成物。

【請求項2】更に、(F)(1)2-エチルヘキサ酸、(2)オルトギ酸エステルおよび(3)オルトギ酸エステルとポートルエンスルホン酸モノイソシアネートとの混合物または付加物からなる群から選択される少なくとも1つのオキサゾリジン開環促進剤を含有する請求項1に記載の室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は室温硬化性組成物に関し、さらに詳しくは、アクリル電着塗装、フッ素焼付等が施された鋼板やシリコン系シーラント等のシーラントの硬化物に対しても十分な接着性を発現する室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、珪素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素含有基（以下「反応性珪素基」という場合がある。）を少なくとも1個有する有機重合体は、優れた常温硬化性を有することで知られ、接着剤、シーラント等に用いられている。特に、有機重合体が飽和炭化水素系のものである場合は、その優れた耐候性、低透湿性等から、防水材、シーラントとして好適に用いられる。しかし、前記飽和炭化水素系有機重合体は接着発現性に劣るため、接着発現性を高めるべく種々の手法が検討されている。例えば、特開平8-41169号公報、特開平8-41361号公報および特開平8-48748号公報にはエポキシ樹脂を含有させる処方が、また、特開平8-81599号公報には接着付与剤を含有させる処方が記載されているが、いずれも接着発現性は十分でないため、プライマーを併用することが必要不可欠であった。しかし、アクリル電着塗装、フッ素塗装等が施された鋼板やシーラント、特にシリコン系シーラントの硬化物に対しては、プライマーを併用しても、十分な接着性を発現させることができなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、反応性珪素基を少なくとも1個有する有機重合体（以下「反応性珪素基を有する有機重合体」という場合がある。）を主成分とし、アクリル電着塗装、フッ素塗装等が施された鋼板やシリコン系シーラント等のシーラントの硬化物に対しても十分な接着性を発現する室温硬化性組成物を提供することを課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)珪素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素含有基を少なくとも1個有する有機重合体100質量部、(B)エポキシ樹脂1〜50質量部、(C)オキサゾリジン化合物0.1〜30質量部、(D)シラノール縮合触媒および(E)アミン系助触媒を含有する室温硬化性組成物を提供する。

【0005】更に、(F)(1)2-エチルヘキサ酸、(2)オルトギ酸エステルおよび(3)オルトギ酸エステルとポートルエンスルホン酸モノイソシアネートとの混合物または付加物からなる群から選択される少なくとも1つのオキサゾリジン開環促進剤を含有するのが好ましい。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の室温硬化性組成物に用いられる(A)有機重合体は、芳香族環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体であり、反応性珪素基、即ち、珪素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素含有基を少なくとも1個有するものである。

【0007】(A)有機重合体の骨格となる重合体は、例えば、以下の方法によって得られる。

【0008】(1)エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等の炭素数が1〜6のオレフィン系化合物を主単量体として重合させる方法。

(2)ブタジエン、イソプレン等のジエン系化合物を単独重合させるか、上記オレフィン系化合物とジエン系化合物とを共重合させた後、水素添加する方法。

【0009】これらの重合体のうち、末端に官能基を導入しやすい、分子量を制御しやすい、末端官能基の数を多くすることができる等の点から、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体であるのが好ましい。

【0010】このイソブチレン系重合体は、単量体単位の全てがイソブチレン単位で形成されていてもよいし、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下、特に好ましくは10質量%以下の範囲で含有していてもよい。イソブチレンと共重合性を有する単量体成分としては、炭素数4〜12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類等が例示される。

【0011】このような共重合体成分としては、例えば、1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキセン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメ

チルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、 β -ビネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0012】また、イソブチレンと共重合性を有する単量体として、ビニルシラン類やアリルシラン類を用いると、珪素含有量が増加し、シランカップリング剤として作用し得る基が多くなり、得られる組成物の接着性が向上する。

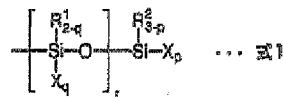
【0013】さらに、水添ポリブタジエン系重合体や他の有機重合体においても、イソブチレン系重合体の場合と同様に、主成分となる単量体単位に他の単量体単位を含有してもよい。

【0014】また、(A)有機重合体は、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において、ブタジエン、イソブレン等のポリエン化合物のような重合後に二重結合の残る単量体単位を少量、好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下、特に好ましくは1質量%以下の範囲で含有してもよい。

【0015】(A)有機重合体の反応性珪素基は従来公知の官能基であり、その代表例としては、下記式1

【0016】

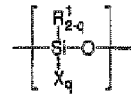
【化1】



【0017】(式中、 R^1 および R^2 は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または(R^3)、 $Si-O-(R^3$ は、炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、3個の R^3 は同一であっても異なってもよい。)で示されるトリオルガノシロキシ基を表し、 R^1 および R^2 が2個以上存在するとき、同一であっても異なってもよい。Xは水酸基または加水分解性基を表し、2個以上存在するとき、同一であっても異なってもよい。pは0、1、2または3であり、qは0、1、2であるが、 $p+r+q \geq 1$ である。また、r個の

【0018】

【化2】



【0019】におけるqは同一である必要はない。rは0または1~19の整数である。)で示される基が挙げられる。

【0020】式1における加水分解性基は、特に限定されるものではなく、従来公知の加水分解性基が使用可能であるが、具体的には、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が好適に例示される。なかでも、アルコキシ基が加水分解性が温和で、取扱いが容易な点から好ましく、特に好ましくはメトキシ基である。

【0021】この加水分解性基や水酸基は1個の珪素原子に1~3個の範囲で結合することができ、(p+r+q)は1~5の範囲であることが好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性珪素基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであっても、異なってもよい。

【0022】この反応性珪素基を形成する珪素原子は1個でもよく、2個以上であってもよく、特に、下記式

【0023】

【化3】



【0024】(式中、 R^2 、Xおよびpは前記と同じである。)で示される反応性珪素基が入手容易であるので好ましい。

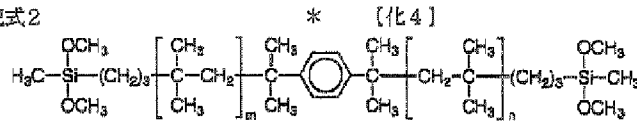
【0025】反応性珪素基は、有機重合体の1分子中に少なくとも1個、好ましくは1、1~5個存在する。分子中に含まれる反応性珪素基の数が1個未満では、接着性が発現しにくくなる。

【0026】反応性珪素基は、(A)有機重合体の分子鎖の末端に存在していてもよく、内部に存在していてもよく、両方に存在していてもよい。特に反応性珪素基が分子末端に存在する場合には、最終的に形成される硬化物に含まれる有機重合体成分の有効網目鎖量が多くなるので好ましい。また、これらは単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0027】この(A)有機重合体、特にイソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量は、500~100000程度であるのが好ましく、さらに好ましくは1000~30000程度の液状または流動性を有するものが取り扱いやすい等の点から好ましい。

【0028】以上説明した(A)有機重合体の具体的な製造方法は特開平8-41360号公報に詳細に記載さ

れている。また、以上説明した(A)有機重合体として * [0028]
は、具体的には、下記式2



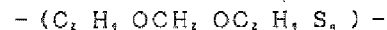
... 式2

【0030】(m, nは0または1~20の整数, $1 \leq m+n \leq 20$)に示されるEPION(鐘淵化学工業社製)が好適に例示される。

【0031】また、(A)有機重合体としては、特公昭61-18589号公報に開示されている方法によって得られるポリエーテルおよび/またはポリエステルを主鎖に持ち、分子末端に加水分解性珪素基を有する変成シリコーン樹脂も好適に用いることができる。具体的には、市販のMSポリマー(鐘淵化学工業社製)が好適に例示される。更に、(A)有機重合体として、主鎖にポリエーテル、ポリエステル基を有し、OH基または末端のSH基に加水分解性シリル基を導入した特開平8-134168号公報に記載のシリル化ポリサルファイドポリエーテルポリマー等が例示できる。

【0032】本発明に用いられる(B)エポキシ樹脂は、1分子内に平均1個以上のエポキシ基を有する未硬化のエポキシプレポリマーである。ここで1分子内のエポキシ基の平均値とは、エポキシ樹脂の分子量の合計をエポキシ当量の合計で割った値を指す。具体的には、アミン類を前駆体とするエポキシ樹脂として、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジル-m-アミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾールの各種異性体が挙げられる。また、フェノール類を前駆体とするエポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

更に下記式



(式中、nは1~5の整数である。)で表されるポリサルファイド骨格を主鎖とするポリサルファイド変性エポキシ樹脂も好適に用いられる。このポリサルファイド変性エポキシ樹脂の具体例は、東レチオコール社製のフレップ50、フレップ60、フレップ65等が挙げられる。本発明においては、上述の各種エポキシ樹脂を単独で、または2種以上を混合して用いることができる。後

述するように、(A)有機重合体と(B)エポキシ樹脂の相溶性・分離性は、接着発現性の優劣に関与するので、2種以上のエポキシ樹脂を併用することにより、両者の相溶性・分離性を適切な程度に調整することも有用である。

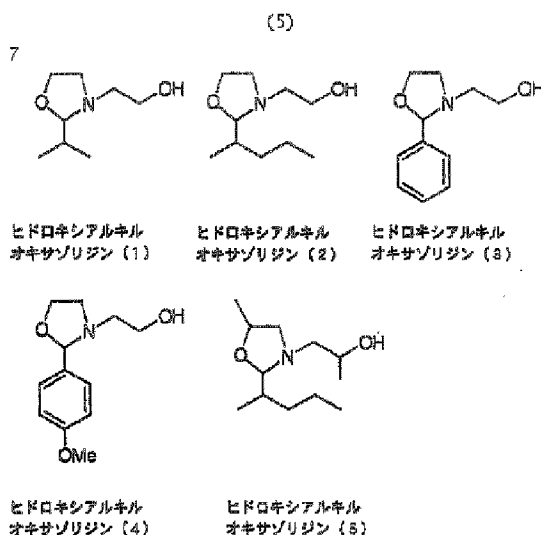
【0033】本発明の室温硬化性組成物における(B)エポキシ樹脂の含有量は、(A)有機重合体100質量部に対して、1~50質量部であり、1~30質量部であるのが好ましい。この範囲であると有機重合体の物性を損なわない。

【0034】本発明に用いられる(C)オキサゾリジン化合物は、酸素と窒素を含む飽和5員環の複素環を有する化合物で、湿気(水)の存在下で開環するオキサゾリジン環を有する化合物である。具体的には、N-ヒドロキシアルキルオキサゾリジン、およびそのポリイソシアネート付加物、オキサゾリジンシリルエーテル、カーボネートオキサゾリジン、エステルオキサゾリジン等が挙げられる。

【0035】N-ヒドロキシアルキルオキサゾリジンは、例えば、アルコールアミンとケトン又はアルデヒドとの脱水縮合反応によって調製することができる。N-ヒドロキシアルキルオキサゾリジンには、2-イソプロピル-3-(2-ヒドロキシエチル)オキサゾリジン(以下、ヒドロキシアルキルオキサゾリジン(1)とする)、2-(1-メチルブチル)-3-(2-ヒドロキシエチル)オキサゾリジン(以下、ヒドロキシアルキルオキサゾリジン(2)とする)、2-フェニル-3-(2-ヒドロキシエチル)オキサゾリジン(以下、ヒドロキシアルキルオキサゾリジン(3)とする)、2-(p-メトキシフェニル)-3-(2-ヒドロキシエチル)オキサゾリジン(以下、ヒドロキシアルキルオキサゾリジン(4)とする)、2-(2-メチルブチル)-3-(2-ヒドロキシエチル)-5-メチルオキサゾリジン(以下、ヒドロキシアルキルオキサゾリジン(5)とする)等が包含される。

【0036】

【化5】

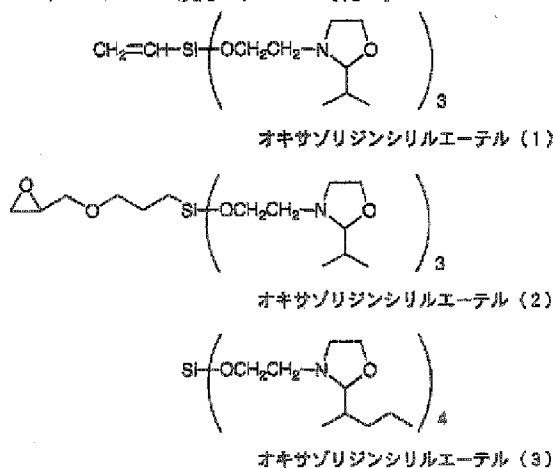


【0037】オキサゾリジンシリルエーテルは、上述のN-ヒドロキシアシルオキサゾリジンと、トリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、トリエトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のアルコキシシランとの反応によ*

り得られる。この反応はチタンアルコキンド、アルミニウムアルコキンドあるいは2価のSnを触媒として40℃～160℃で、特に好ましくは80℃～140℃で行なう。

【0038】オキサゾリジンシリルエーテルの具体例を以下に示す。

【化6】

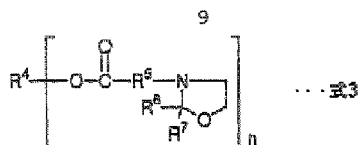


【0039】カーボネートオキサゾリジンは、例えば、特開平5-117252号公報の方法で得られるカーボネートオキサゾリジン等が挙げられる。カーボネートオキサゾリジンは、例えば上述のヒドロキシアシルオキサゾリジン (1) 等のヒドロキシアシルオキサゾリジンとジアルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチレンカーボネート等のカーボネートとを、ジエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコールを用いて反応させることによって得ることができる。この反応は、例えばナトリウムメチラート等のエステル交換触媒の存在下で、60～160℃、好ましくは100～140

0℃の範囲の温度で行われる。触媒の添加量は、ヒドロキシアシルオキサゾリジン、カーボネート、多価アルコールの合計量に対して50～1000ppmであるのが好ましい。

【0040】こうして調製されるカーボネートオキサゾリジンは、下記式3で表される。

【化7】



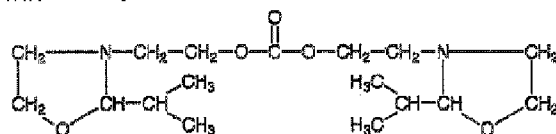
(式中、 n は、1～10の整数で、 R^1 および R^2 は各々独立に炭素数1～8個の有機基である。 R^6 および R^7 *

は各々独立に水素原子又は炭素数1～8個の有機基である。)

式3で表される化合物の一具体例には、下記カーボネートオキサゾリジン(1)がある。

【0041】

【化8】

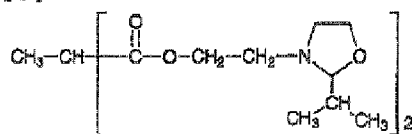


カーボネートオキサゾリジン(1)

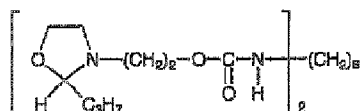
【0042】エステルオキサゾリジンとしては、例えば、米国特許第3661923号公報および米国特許第4138545号公報の方法で得られるエステルオキサゾリジン等の種々のエステルオキサゾリジンを用いることができ、例えば上述のヒドロキシアルキルオキサゾリジン(1)とジカルボン酸もしくはポリカルボン酸の低級アルキルエーテルとの反応によって得ることができる。具体的には、下記エステルオキサゾリジン(1)が挙げられる。さらに、下記エステルオキサゾリジン(2)で示されるバイエル社製のハードナーOZ等の市販品を使用することもできる。

【0043】

【化9】



エステルオキサゾリジン(1)

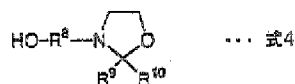


エステルオキサゾリジン(2)

【0044】1分子中に3個以上のオキサゾリジン環を有するオキサゾリジン化合物を用いてもよく、この化合物は、下記式4で表されるN-ヒドロキシアルキルオキサゾリジンとポリイソシアネート化合物とを反応することによって1分子中に3個以上のオキサゾリジン環を有する化合物として合成する。

【0045】

【化10】



【0046】ここで R^8 は炭素数2～3の直鎖状または分岐鎖を有する2価の脂肪族炭化水素基であり、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基を示す。また、 R^9 および R^{10} は、各々独立に水素原子または炭素数1～20の1価の炭化水素基を示す。上記式4で表されるN-ヒドロキシアルキルオキサゾリジンは、相当するアルデヒドまたはケトンとN-ヒドロキシアルキルアミンより、公知の方法により合成される。

【0047】アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、パレルアルデヒド、2-メチルブチルアルデヒド、3-メチルブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、2-メチルペンチルアルデヒド、オクチルアルデヒド、3, 5, 5-トリメチルヘキシルアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド；ベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、トリメチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、イソプロピルベンズアルデヒド、イソブチルベンズアルデヒド、メトキシベンズアルデヒド、ジメトキシベンズアルデヒド、トリメトキシベンズアルデヒドなどの芳香族アルデヒド；等が好適である。ケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、ジエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-tert-ブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が好適である。

【0048】N-ヒドロキシアルキルアミンとしては、ビス-N-(2-ヒドロキシエチル)アミン、ビス-N-(2-ヒドロキシプロピル)アミンおよびN-(2-ヒドロキシエチル)-N-(2-ヒドロキシプロピル)アミンが好適である。

【0049】上述のアルデヒドまたはケトンと、ヒドロキシアルキルアミンとは、アルデヒドまたはケトンのモ

ル数に対応する窒素の当量で反応するが、アルデヒドまたはケトン $1.01 \sim 1.5$ の範囲で過剰に用いることが好ましい。特に好ましくは、 $1.01 \sim 1.1$ の範囲である。この理由は、未反応のN-ヒドロキシアシルアミンは生成物との分離が困難で、イソシアネートと反応するため、貯蔵安定性の低下の原因となるからである。

【0050】反応温度は、トルエン、キシレン等の溶媒中で、還流条件下で行うことが望ましい。反応時間は、 $6 \sim 24$ 時間とすることが望ましく、特に $8 \sim 12$ 時間とすることが望ましい。反応時間をこの範囲とした理由は、 6 時間未満では反応が不完全だからであり、 24 時間を超えると反応混合物が着色するからである。また、反応は通常の雰囲気で行うことが好ましい。反応終了後に、過剰のアルデヒドまたはケトンを減圧下で留去して、上述の式4で表されるN-ヒドロキシアシルオキサゾリジンを得る。

【0051】ポリイソシアネート化合物は、有機基を有するポリイソシアネートであって、例えば、グリセリン、ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、あるいはポリプロピレングリコール等の多価アルコール類と、パラフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、オクタデシルジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

*ート、イソホロンジイソシアネート及びこれらの変性品等との反応生成物、あるいはテトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)等のジイソシアネート化合物を、触媒の存在下で三量化させてイソシアヌレート環を形成させることによって得ることができる。式4のN-ヒドロキシアシルオキサゾリジンとの反応に際しては、これらのポリイソシアネート化合物を、単独で使用するができ、また、2種以上を併用してもよい。

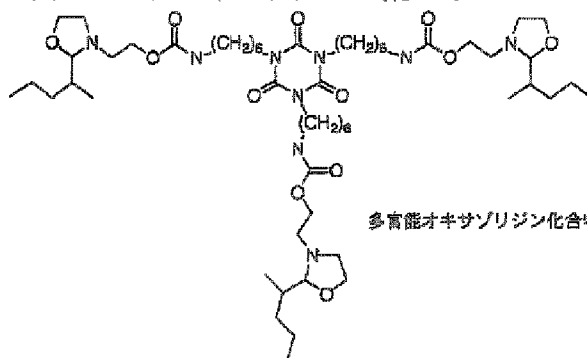
【0052】式4で表されるN-ヒドロキシアシルオキサゾリジンとポリイソシアネート化合物を、反応温度 $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 程度で、常圧下で反応させることで、1分子に3個以上のオキサゾリジン環を有するオキサゾリジン化合物が合成される。合成の際に、粘度を下げる目的でトルエン、キシレン等の溶剤を使用してもよい。

【0053】N-ヒドロキシアシルオキサゾリジンとポリイソシアネート化合物との量比は、N-ヒドロキシアシルオキサゾリジンのヒドロキシル基1モルあたりポリイソシアネート化合物が1モルで反応させるのがよい。

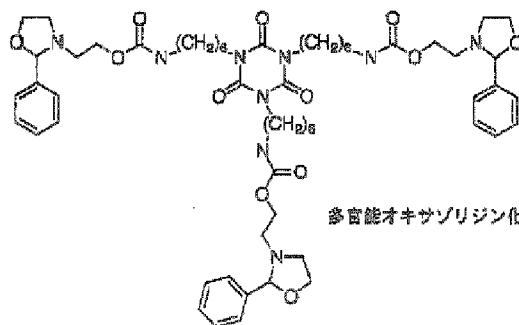
【0054】このような1分子に3個以上のオキサゾリジン環を有する化合物の具体例としては、下記式で表される多官能オキサゾリジン化合物(1)、(2)等が挙げられる。

【0055】

【化11】



多官能オキサゾリジン化合物(1)

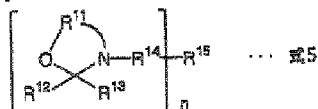


多官能オキサゾリジン化合物(2)

14

ましい他の例は、下記式6：

〔化14〕

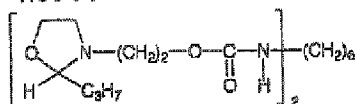
$$\left(\text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ | \quad | \\ \text{R}^{16} \end{array} \right)_m \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(=O)NH} \left(\text{R}^{17} \left(\text{NCO} \right)_n \right) \quad \dots \text{式5}$$


(式中、 R^{16} は、炭素原子数5以上の脂肪族炭化水素基、 R^{17} は、有機のポリイソシアネートからイソシアネート基を除いて得られる残基、 m は1~6の整数、 n は0~4の整数である。)で示されるオキサゾリジン化合物である。

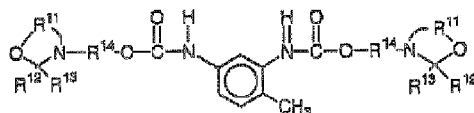
【0062】上記式中、 R^{1a} は、炭素原子数5以上、好ましくは炭素原子数5〜15の脂肪族炭化水素基であって、例えば、*n*-ペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、3, 5, 5-トリメチルペンチル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デカニル、*n*-ウンデカニル、*n*-ドデカニル、*n*-トリデカニル、*n*-テトラデカニルなどが挙げられる。なかでも、炭素原子数5〜10の場合が好ましい。そして、 R^{1a} の位置の置換基が、2置換基とも脂肪族炭化水素では加水分解が速すぎて、貯蔵安定性が悪い。また、 R^{1a} が、芳香族基であると加水分解が遅く、硬化性が悪い。さらに、炭素原子数4以下では比較的加水分解が遅くて、貯蔵安定性が悪い。また、従来、オキサソリジン化合物として R^{1a} が炭素原子数1〜6のアルキル基である化合物等を開示するものがあるが、具体的にこの範囲内の炭素数の違いによって潜在性硬化剤としての効果の違いを認識している技術はない。

30 【0063】R'は、有機のポリイソシアネートからイソシアネート基を除いて得られる残基であって、脂肪族、脂環式、芳香族のいずれでもよい。たとえば、トリレン、ジフェニルメタン、フェニレン、ポリメチレンポリフェニレンなどの芳香族基、ヘキサメチレンなどの脂肪族基、イソホロンなどの脂環式炭化水素基、キシレンなどの芳香族脂肪族基、さらに、これらのカルボジイミド変性基またはイソシアネート変性基などが挙げられ、これらの1種または2種以上の組み合わせとして使用される。

40 【0064】 m は、1～8の整数、特に、2～3である
 のが、硬化性、硬化物の物性の点で好ましい。また、 n
 は、0～4の整数、特に、0～2であるのが、硬化性の
 点で好ましい。



イソシアネートオキサゾリジン化合物 (1)



イソシアネートオキサゾリジン化合物 (2)

【0085】式5で示されるイソシアネートオキサゾリジン化合物の製造方法は、

①ジエタノールアミンと相当するアルデヒドより下記式
7で示されるN-ヒドロキシエチルオキサゾリジンを含
成し、

【化15】



…式7

(式中、 R^{16} は、炭素原子数5以上の脂肪族炭化水素である。)

【0066】②得られた式7で示されるN-ヒドロキシエチルオキサゾリジンと有機ポリイソシアネートとを反応させて合成することができる。予め、N-ヒドロキシエチルオキサゾリジンが入手できている場合は、上記の工程②のみで、所期のイソシアネートオキサゾリジン化合物を得ることができる。①の反応は、反応温度70～150℃、溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの有機溶媒の存在下で反応させる。反応終了後、油浴下で、反応混合物を5～10時間還流させる。また、②の反応は、N-ヒドロキシエチルオキサゾリジンと有機ポリイソシアネートとを混合し、60～90℃で、5～10時間反応させる。また、必要に応じて、反応の途中で温度を変化させてもよい。

【0067】使用されるアルデヒドとしては、n-ヘキサナール、2-メチルペンタナール、2-メチルヘプタナール、n-オクタナール、3, 5, 5-トリメチルヘキサナール、n-デカナール、n-ウンデカナール、n-ドデカナール、n-トリデカナール、n-テトラデカナール、n-ペンタデカナールなどが挙げられ、これらのアルデヒドは、市販品として入手可能である。

【0068】また、イソシアネートオキサゾリジン化合物を合成するために使用される有機ポリイソシアネートとしては、脂肪族、脂環式、芳香族のいずれも使用可能である。例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネートなどの脂環式ポリイソシアネート；キシレンジイソシアネートなどの芳香族脂肪族ポリイソシアネート；およびこれらのカルボジイミド変性またはイソシアヌレート変性ポリイソシアネートなどが挙げられ、これらの1種または2種以上の組み合わせとして使用される。

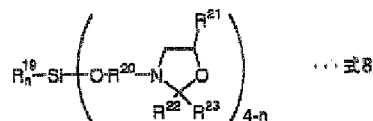
【0069】上述のようにして得られたイソシアネートオキサゾリジン化合物は、さまざまに物性を調整できる等の特性がある。

【0070】成分(C)の好ましい他の例は、オキサゾリジンシリルエーテルであり、例えば、(i)水酸基を含有するオキサゾリジンとアルコキシシランとの反応により得られるか、あるいは(ii)水酸基を有するオキサゾリジンとハロゲン化シリル化合物との反応等によって

合成することができる。この内(i)の反応はチタンアルコキシド、アルミニウムアルコキシドあるいは2価の錫化合物(Sn^{2+})を触媒として40～180℃で、特に好ましくは80～140℃で行う。触媒は、そのまま添加しても、あるいはキシレン等の有機溶媒の溶液中に溶かして使用してもよい。このような触媒の使用量は、オキサゾリジン100質量部に対して、0.01～5質量部、特に0.1～2質量部であるのが、反応時間、生成物の純度の点で好ましい。

10 【0071】このようなオキサゾリジンシリルエーテルは、下記式8で示される化合物であるのが好ましい。

【化16】



…式8

式中、nは、0～3の整数である。

20 【0072】 R^{18} は、水素原子、炭素原子数1～12個を有するアルキル基、アルコキシアルキル基、脂環基、アルコキシ基、アクリロキシアルキル基、アミノアルキル基またはメルカプトアルキル基、ビニル基、フェニル基、アミノ基等が挙げられ、例えば、メチル基、エチル基、ビニル基、メタアクリロキシプロピル基、エポキシシクロヘキシル基、グリシドキシプロピル基、アミノエチル基、アミノプロピル基、フェニル基、アミノ基、メルカプトプロピル基が例示される。nが、2以上の場合、 R^{18} 基は、各々独立に別の基であっても、同一の基であってもよい。

30 【0073】 R^{19} は炭素数2または3のアルキル基、特に、エチル基、イソプロピル基であるのが好ましい。 R^{21} は水素原子またはメチル基であるのが好ましい。

R^{22} 、 R^{23} は、各々独立に、水素原子または炭素数1～20の炭化水素基である。さらに、炭素原子数3～12であるのが好ましく、具体的には、イソプロピル基、イソペンチル基、フェニル基、例えばメトキシフェニル基などのアルコキシフェニル基が挙げられ、中でも R^{22} 、 R^{23} の内の一方が、水素原子であるのが、貯蔵安定性、硬化性の点で好ましい。

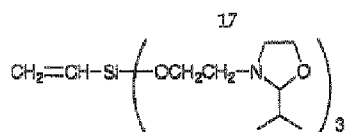
40 【0074】具体例は、下記式で示されるオキサゾリジンシリルエーテル化合物(1)～(7)等が挙げられる。

【0075】

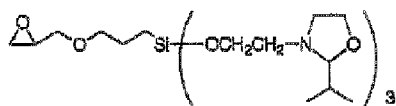
【化17】

(10)

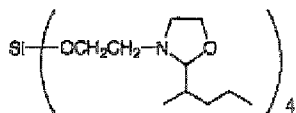
特開2002-20458



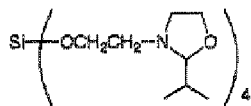
オキサゾリジンシリルエーテル化合物 (1)



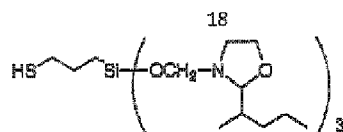
オキサゾリジンシリルエーテル化合物 (2)



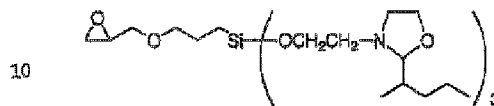
オキサゾリジンシリルエーテル化合物 (3)



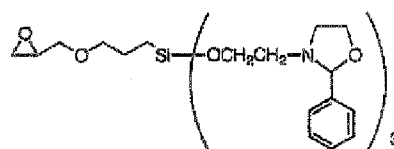
オキサゾリジンシリルエーテル化合物 (4)



オキサゾリジンシリルエーテル化合物 (5)



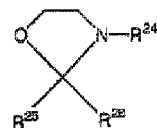
オキサゾリジンシリルエーテル化合物 (6)



オキサゾリジンシリルエーテル化合物 (7)

【0077】さらに本発明の成分(C)として好適に用いられるオキサゾリジン化合物は、下記式9で示される化合物である。

【化18】



・・・式9

30

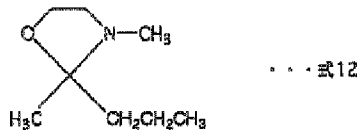
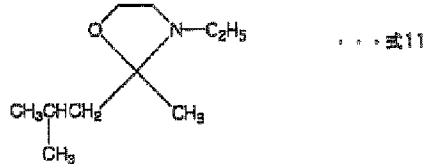
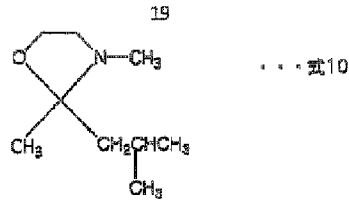
【0078】ここでR²⁴は炭素数1以上の直鎖状または分岐鎖を有する脂肪族炭化水素基であり、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキレン基を示す。また、R²⁵およびR²⁶は、各々独立に水素原子または炭素数1～20の炭化水素基を示す。これらの好ましい具体例を以下に示す。

【0079】

【化20】

【0076】

【化18】



【0080】本発明の室温硬化性組成物における(C)オキサゾリジン化合物の含有量は、(B)エポキシ樹脂100質量部に対して、1~80質量部であり、5~40質量部であるのが好ましい。この範囲であると有機重合体の物性や硬化性を損なわない。

【0081】本発明の室温硬化性組成物が、接着発現性に優れた理由を示す。本発明の室温硬化性組成物においては、(A)有機重合体と(B)エポキシ樹脂が分散している状態から徐々に両者が分離し、主に分離した

(B)エポキシ樹脂が硬化することにより、接着性が発現する。一方、(C)オキサゾリジン化合物は、湿気

(水)の存在下で加水分解によりイミノ基と水酸基を生成し、そのイミノ基が(B)エポキシ樹脂の有するエポキシ基と反応して(B)エポキシ樹脂を硬化させる。イミノ基による(B)エポキシ樹脂の硬化は、室温下では必ずしも速くないが、(A)有機重合体の室温下での硬化性を考慮すると好適な速さである。このように、

(A)有機重合体と(B)エポキシ樹脂の硬化のバランスが好適であるため、本発明の室温硬化性組成物の接着発現性は優れたものとなるのである。

【0082】本発明の室温硬化性組成物に用いられる(D)シラノール縮合触媒は、例えば、テトラブチルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタネート系カップリング剤；錫カルボン酸塩類(例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫アセテート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫)、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応物、ジブチル錫ジアセチルアセトナート等の有機錫化合物、アルミニウムトリシアセチルアセトナート、アルミニウムトリシアセチルアセトナート、ジイソプロポキシアルミニウ

ムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0083】本発明の室温硬化性組成物における(D)シラノール縮合触媒の含有量は、(A)有機重合体100質量部に対して、0.1~20質量部であるのが好ましく、1~10質量部であるのがより好ましい。この範囲であると室温下での可使時間と硬化特性のバランスに優れたものとなる。

【0084】本発明の室温硬化性組成物に用いられる(E)アミン系助触媒は、例えば、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン-7(DBU)等のアミン系化合物およびこれらのアミン系化合物とカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

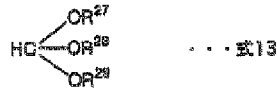
【0085】本発明の室温硬化性組成物における(E)アミン系助触媒の含有量は、(A)有機重合体100質量部に対して、0.01~5質量部であるのが好ましく、0.1~5質量部であるのがより好ましい。この範囲であると可使時間と硬化特性のバランスに優れたものとなる。

【0086】本発明の室温硬化性組成物は、上記必須成分に加えて、粘度、物性等を調整するために必要に応じて、架橋剤、充填剤、可塑剤、安定剤、着色剤等を含有してもよい。なかでも、(F)(1)2-エチルヘキサノ酸、(2)オルトギ酸エステルおよび(3)オルトギ酸エステルとp-トルエンスルホン酸モノイソシアネートとの混合物または付加物からなる群から選択される少なくとも1つのオキサゾリジン開環促進剤を含有するのが好ましい。これらの(F)オキサゾリジン開環促進剤により、(C)オキサゾリジン化合物のオキサゾリジン環の開環反応が促進され、(B)エポキシ樹脂の硬化性が著しく向上する。

【0087】2-エチルヘキサノ酸は、オキサゾリジン環の開環促進剤として知られており、本発明においても好適に使用できる。

【0088】オルトギ酸エステルは、下記式13で表される化合物である。

【化21】

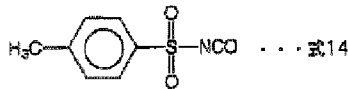


【0089】ここで R^{17} 、 R^{18} 、および R^{19} は、アルキル基またはアリール基を表す。オルト辛酸エステルとしては、オルト辛酸メチル、オルト辛酸エチル等が例示できる。オルト辛酸エステルは、加水分解することにより酸を供給し、これによりオキサゾリジン環の開環反応の触媒として作用しうる。

【0090】p-トルエンスルホン酸モノイソシアネートは、下記式14で表される化合物であって、ホスゲンを用いたり、ホフマン分解による公知のイソシアネート合成法によって得ることができるが、住友バイエルウレタン社製のアディティブT1等の市販品を使用することができる。p-トルエンスルホン酸モノイソシアネートと混合しまたは付加させるオルト辛酸エステルは、上述した単独で用いる場合と同様のものを使用することができる。

【0091】

【化22】



【0092】本発明の室温硬化性組成物における(F)オキサゾリジン開環促進剤の含有量は、(C)オキサゾリジン化合物100質量部に対して、0.1~100質量部であるのが好ましく、1~50質量部であるのがより好ましい。この範囲であると望ましい硬化物性が得られる。

【0093】本発明の必須成分および本発明に好適に用いられる(F)成分以外に、必要な場合に添加してもよい成分を以下に例示する。

【0094】充填剤は、例えば、ヒュームドシリカ、炭酸カルシウム(軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、およびこれらを脂肪酸、樹脂酸または脂肪酸エステルで表面処理したもの)、カーボンブラック、クレイ、タルク、酸化チタン、生石灰、カオリン、ゼオライト、珪藻土、塩化ビニルペーストレジン、ガラスバルーン、塩化ビニリデン樹脂バルーン、アクリロニトリル・メタクリロニトリル樹脂バルーン等が挙げられ、単独でまたは混合して使用できる。

【0095】可塑剤は、プロセスオイルまたは他の炭化水素類で(A)有機重合体と相溶するものであれば特に限定されるものではなく、公知各種の可塑剤が使用可能である。例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレ-

ト等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジベート、ジオクチルセバケート等の非芳香族2塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；塩化パラフィン類；アルキルジフェニル；部分水添ターフェニル等の炭化水素油；プロセスオイル類；アルキルベンゼン類等が挙げられる。なかでも、プロセスオイルを使用するのが

(A)有機重合体との相溶性が良好な点から好ましい。可塑剤は、(A)有機重合体と別に添加してもよいが、予め(A)有機重合体と混合するのが、作業性に適した粘度になるので好ましい。本発明の室温硬化性組成物における可塑剤の含有量は、(A)有機重合体100質量部に対して、30~200質量部であるのが好ましく、30~150質量部であるのがより好ましい。

【0096】安定剤は、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、トリアゾール化合物が挙げられる。着色剤は、例えば、チタンホワイト、カーボンブラック、ベンガラが挙げられる。

【0097】本発明の室温硬化性組成物は、例えば、必須成分である(A)有機重合体、(B)エポキシ樹脂、(C)オキサゾリジン化合物、(D)シラノール縮合触媒、(E)アミン系助触媒、および、必要に応じて、(F)オキサゾリジン開環促進剤その他の添加剤をかくはん混合することにより得られる。

【0098】本発明の室温硬化性組成物は、アルミニウム板やガラス板だけでなく、アクリル電着塗装、フッ素塗装等が施されたいわゆる難接着鋼板やシリコン系シーラント等のシーラントの硬化物に対しても、優れた接着性を発現し得る。従って、アクリル電着塗装、フッ素塗装等が施された鋼板やシリコン系シーラント等のシーラントの硬化物が用いられる各種建材のシーラントとして好適に用いられる。

【0099】本発明の室温硬化性組成物は、2液型シーラントまたは1液型シーラントのいずれの態様にすることもできる。2液型または1液型のいずれにするかは、用途や用いる(A)有機重合体の性状等に鑑みて決定することができる。2液型シーラントとする場合は、

(C)オキサゾリジン化合物を硬化剤側に含有させるのが好ましい。

【0100】また、本発明の室温硬化性組成物は、使用の際にプライマーを併用することもでき、より優れた接着性を発現させることができる。プライマーとしては、アミノ基含有シランカップリング剤を含有するものが接着発現性に優れるので好ましい。

【0101】アミノ基含有シランカップリング剤は、具体的には、アミノ基を含有する従来公知のシランカップリング剤を用いることができ、例えば、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエト-

キシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルプロピルトリメトキシシラン、γ-アニリノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、これらの2種以上を併用してもよい。

[0102]

〔実施例〕以下に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

＜室温硬化性組成物の調製＞以下に示される材料を第1表に示される量比で5Lプラネタリー（万能かくはん機）を用いてかくはん混合して、反応性珪素基を有する有機重合体を主成分とする室温硬化性組成物となる2液型シーラントの主剤および硬化剤を調製した。

(1) 主剤成分

① (A) 有機重合体：PIBオリゴマー、EPION505S、信越化学工業社製、平均分子量20000、33質量%のプロセスオイルを含有

② (B) エポキシ樹脂

i) ビスフェノール型エポキシ樹脂：エポコート828、油化シェル化学社製、エポキシ当量184~194

ii) ポリサルファイド型エポキシ樹脂：FLEP50、*

* 東レチオコール社製

③ 充填剤：脂肪酸処理炭酸カルシウム、カルファイン200、丸尾カルシウム社製

④ 可塑剤：プロセスオイル、PS-32、出光興産社製

⑤ 水

(2) 硬化剤成分

① (C) オキサゾリジン化合物

i) MS-PLUS、ANGUS社製、化学構造式は前記式11で表される。ii) ハードナーOZ、バイエル社製

② (D) シラノール縮合触媒：オクチル酸錫、ネオスタンU-28、日東化成社製

③ (E) アミン系助触媒：ラウリルアミン、ファーマン20D、花王社製

④ (F) オキサゾリジン開環促進剤

i) 2-エチルヘキサン酸

ii) オルトギ酸エステル：パーマフローOF、日宝化学社製

iii) p-トルエンスルホン酸モノイソシアネート：アディティブTi(Ad-Ti)、住友バイエルウレタン社製

なお、オルトギ酸エステルとp-トルエンスルホン酸モノイソシアネートは、予めかくはん混合し、混合物または付加物とした後に用いた。

[0103]

[表1]

第1表

		比較例	実施例						
		1	1	2	3	4	5	6	7
主剤	(A) 有機重合体	100	100	100	100	100	100	100	100
	可塑剤	100	100	100	100	100	100	100	100
	充填剤	150	150	150	150	150	150	150	150
	(B) ビスフェノール型エポキシ樹脂 ポリサルファイド型エポキシ樹脂	5 5	5 5	5 5	5 5	5 5	5 5	5 5	5 5
硬化剤	水	5	5	5	5	5	5	5	5
	(E) アミン系助触媒	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	(D) シラノール縮合触媒	3	3	3	3	3	3	3	3
	(C) オキサゾリジンMS-PLUS オキサゾリジンハードナーOZ	0 0	2.5 0	5 0	0 3	0 3	0 3	4 0	4 0
	(F) 2-エチルヘキサン酸 オルトギ酸エステル p-トルエンスルホン酸モノイソシアネート	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0.5 0 0	0 0.2 1	0 0 0	0 0.2 1

[0104] ＜プライマー組成物の調製＞以下に示される材料を第2表に示される量比でかくはん混合して、プライマー組成物AおよびBを調製した。

(1) 有機溶剤

① n-ヘキサン

② トルエン

(2) シリコン樹脂：ポリアルキルシロキサン、X-40-2134、信越化学工業社製

(3) アミノ基含有シランカップリング剤：N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、A1120、日本ユニカー社製

(4) 硬化触媒：チタン酸エステル、TPT-100、

日本曹達社製

*000、23質量%のプロセスオイルを含有

(5) 飽和炭化水素系重合体: PIBオリゴマー、EP [0105]

ION103S、鐘淵化学工業社製、重量平均分子量5* [表2]

第2表

	プライマーA	プライマーB
n-ヘキサン	90	90
トルエン	10	10
有機重合体	0	10
シリコーン樹脂	2	1
アミノ基含有シランカップリング剤	7	7
硬化触媒	4	2.5

【0106】<接着性試験>得られたプライマー組成物AまたはBをベンコットにより平板状の被着体の表面に塗布した。被着体としては、アルミニウム板、ガラス板、アクリル電着塗装鋼板、フッ素塗装鋼板およびシリコーン系シーラント硬化物を用いた。これら被着体の上に、常温下、各プライマー組成物を塗布し、80分間放置した後、各室温硬化性組成物を直径約1cmのビード状に打設し、20℃3日間および50℃3日間の養生を行った。その後、ナイフカットによる簡易接着性試験（日本シーリング材工業会「建築用シーリング材ハンドブック」p.109）に準拠し、引張方向として0°の方向と90°の方向については離試験を行った（0°はく離試験および90°はく離試験）。接着性は、○：シーラント破壊、△：薄層はく離、×：界面はく離のように評価した。

※

第3表

【0107】結果を第3表に示す。第3表から明らかなように、本発明の室温硬化性組成物（実施例1および2）は、ガラス、アクリル電着塗装鋼板、フッ素塗装鋼板およびシリコーン系シーラント硬化物のいずれの被着体に対しても、優れた接着性を発現する。また、接着発現性に劣るプライマー（プライマーB）を用いる場合には、更に（F）オキサゾリジン開環促進剤を加えたり、適当な（C）オキサゾリジン化合物を選択したりすることによって、優れた接着性を発現させることができる。これに対し、（A）有機重合体と（B）エポキシ樹脂を含有し、（C）オキサゾリジン化合物を含有しない従来の室温硬化性組成物（比較例1）は、十分な接着性を発現しない。

【0108】

【表3】

室温硬化性組成物	比較例		実 施 例						
	1	1	2	3	4	5	6	7	
プライマー組成物	A	A	A	B	B	B	B	B	
は く 離 試 験 (90°はく離/0°はく離)									
アルミニウム板	○/×	○/△	○/○	○/×	○/△	○/△	○/○	○/○	
ガラス板	○/×	○/△	○/○	○/×	○/×	○/△	○/○	○/○	
アクリル電着鋼板	△/×	○/△	○/○	△/×	△/×	△/△	○/△	○/○	
フッ素焼付鋼板	△/×	○/△	○/○	△/×	△/×	△/△	○/○	○/○	
シリコーン系シーラント硬化物	—	—	—	×/×	△/×	△/×	△/△	△/○	

【0109】

【発明の効果】本発明の室温硬化性組成物は、アクリル電着塗装、フッ素塗装等が施された難接着性鋼板やシリ

コーン系シーラント等のシーラントの硬化物に対しても十分な接着性を発現する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC111 BB201 CD052 CD062
CD132 CP161 EC077 ED029
EF039 EG047 EN028 EN108
ER028 EU118 EU216 EU226
EU238 EV269 EZ047 FD146
FD148 FD207 FD208 FD209
GJ01 GJ02
4J036 AD08 AF06 AH07 AH10 AH18
DB16 DB23 DC03 DC06 DC10
DC12 DC38 DD04 FB02 FB05
GA22 JA04 JA06